ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS

THESE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Le 12 *Août* 1869

PAR

GEORGES MASSON

Né à Sens (Yonne)

INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS (MENTIONS HONORABLES 1867 ET 1868

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

ET DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1869

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS

THÈSE

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

Le 12 *Août* 1869

PAR

GEORGES MASSON

Né à Sens (Yonne)

INTERNE DES HOPITAUX DE PARIS

LAURÉAT DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE DE PARIS (MENTIONS HONORABLES 1867 ET 1868

MEMBRE DE LA SOCIÉTÉ D'ÉMULATION POUR LES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

ET DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE PARIS



PARIS

TYPOGRAPHIE DE CH. MARÉCHAL

16, PASSAGE DES PETITES-ÉCURIES

(Rue d'Enghien, 20)

1869

ADMINISTRATEURS

MM. BUSSY, directeur.
CHATIN, professeur titulaire.
CHEVALLIER, professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS

MM. BUSSY............	Chimie inorganique.
BERTHELOT.......	Chimie organique.
LECANU..........	Pharmacie.
CHEVALLIER......	Id.
CHATIN..........	Botanique.
A. MILNE-EDWARDS	Zoologie.
N................	Toxicologie.
BUIGNET.........	Physique.
PLANCHON.......	Histoire naturelle des médicaments.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. BOUCHARDAT.
GAVARRET.

AGRÉGÉS

MM. LUTZ.
L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOUIS.

MM. GRASSI.
BAUDRIMONT.
DUCOM.

Nota. — *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les Candidats.*

A MON AMI

HENRI RABOURDIN

INTERNE LAURÉAT DES HOPITAUX DE PARIS

PRÉPARATIONS

CHIMIQUES

Arseniate de potasse cristallisé.
Arseniate de Soude.
Liqueur arsenicale de Péarson.
Liqueur de Fowler.
Dosage de l'arsenic dans la liqueur de Fowler.

GALÉNIQUES

Sirop de quinquina ferrugineux.
Extrait de quinquina calisaya.
Vin de quinquina.
Poudre de quinquina calisaya.
Teinture de quinquina.

GÉNÉRALITÉS SUR LES SELS



I

HISTORIQUE

On a primitivement donné le nom de sels à des corps analogues, en apparence, au sel qu'on retirait de la mer et jouissant plus ou moins de la saveur salée.

Les sels connus des anciens étaient peu nombreux et chacun d'eux était formé d'un mélange de plusieurs sels. C'est ainsi que les Hébreux et les Egyptiens ont connu, outre le sel marin, les carbonates de potasse et de soude; mais dans un grand état d'impureté et certainement mélangés, en proportions variables, des autres sels qui les accompagnent presque toujours.

Les Égyptiens employaient comme fondant dans l'affinage des métaux précieux, le *borith*, sel alcalin retiré des cendres (1). Les Hébreux se servaient aussi de ce sel ainsi que du *neter* dans le blanchiment des étoffes. Ils préparaient le premier corps en faisant filtrer de l'eau à travers des couches de cendres et en évaporant cette eau qui laissait, comme résidu, le sel au fond du vase : *pott-asche* (résidu du pot), d'ou : *potasse*. Quant au *neter*, qu'on a quelquefois traduit, à tort, par nitre; ce n'est autre chose que le *natron* des grecs ou carbonate de soude impur. La racine du mot *natron* est, en effet, le mot hébreu : *natar* qui signifie : faire effervescence (avec le vinaigre), caractère qui évidemment ne peut s'appliquer à un nitrate. Ce natron s'obtenait par l'évaporation des eaux de certains lacs d'Egypte et de Macédoine.

(1) D[r] Ferd. Hœfer. — Histoire de la Chimie. — La plupart de mes renseignements ont été pris dans cet excellent ouvrage, que je cite une fois pour toutes, me contentant seulement, dans le reste de mon Historique, de citer les manuscrits.

Aristote indique encore, dans son traité de météorologie, que, en Ombrie on brûle différentes espèces de joncs, que l'on fait bouillir les cendres avec de l'eau, et que par l'évaporation de celle-ci, on obtient une notable quantité de sels. C'est le sel végétal que les anciens, malgré son impureté, distinguaient bien du *natron* à la propriété qu'a ce dernier de s'effleurir à l'air; tandis que le premier se liquéfie facilement au contact de l'air humide. Les Romains connaissaient aussi une sorte de foie de soufre qu'ils nommaient *lapis* et qu'ils obtenaient par l'action du *natron* sur le soufre. « *Sal nitrum sulphuri concoctum in lapidem convertitur* (1). »

Le sel ammoniac est aussi connu depuis longtemps. Ce qui le distinguait, c'est la facilité avec laquelle il se divise dans le sens de ses fibres droites (2). On le préparait en recueillant les produits qui se sublimaient pendant la combustion de la fiente de chameau. Sa préparation se faisait surtout dans les sables de la Cyrenaïque, près du temple de Jupiter Ammon (du grec : *ammos* — sable) d'ou le sel a tiré son nom.

Les anciens connaissaient plusieurs sortes d'aluns, en latin *alumen* « *quod lumen coloribus prœstat tingendis* (3), » en grec : *stypteria*, d'où l'on a fait *styptique*. Le plus renommé était celui de Melos. Pline donne, comme un des caractères de l'alun, la propriété qu'il a de noircir lorsqu'on le mouille avec du suc de grenade (4). Cette coloration doit être attribuée au fer que renfermait l'alun.

Comme nous l'avons dit, ces différents corps étaient appelés sels à cause de leur analogie avec le sel le plus anciennement connu (Sal. als); qu'on tirait de la mer, ou des fontaines salées de la Germanie, ou des mines de sel de Cappadoce. Il y avait des salinières (salinœ) dans l'île de Crête, sur le littoral de l'Italie et sur celui de l'Afrique. Les anciens considéraient les sels retirés de ces trois sources comme autant de sels différents, tout en les employant aux mêmes usages.

(1) Pline, XXXI, 10.
(2) Dioscoride, V, 126.
(3) Isidore. Orig., XVI.
(4) Pline, XXXV, 15.

Pour distinguer le sel retiré des mines, Pline dit : « *In igne nec crepitat nec exsilit* » et plus loin, en parlant du même, « *ex aquâ exsilit* (1) » expliquant ainsi le dégagement gazeux qui se fait lorsqu'on dissout certains sels gemmes dans l'eau.

Tels étaient, avec un petit nombre d'autres mal définis. les sels connus des anciens. Et encore, ces derniers semblent-ils n'avoir eu aucune idée exacte de leur composition. Jusqu'au moyen-âge les choses restèrent à peu près dans le même état. La chimie des sels ne fit pas de progrès pendant les sept premiers siècles de l'ère chrétienne, jusqu'aux alchimistes. Ce sont eux qui commenceront le mouvement, et, après plusieurs siècles de théories fausses et de travaux mal dirigés, arriveront à jeter les fondements sur lesquels reposeront les classifications actuelles.

Nous allons esssayer de passer rapidement en revue ce qui a trait à l'histoire des sels.

Geber, alchimiste arabe qui vivait au VIIIe siècle, parle avec détail de la préparation de quelques sels (sel d'urine, pierre infernale, sublimé corrosif). En France, Albert-le-Grand, au VIIIe siècle, donne la préparation des acétates de cuivre et de plomb. Basile Valentin (XVe siècle), prépare le beurre d'antimoine. Il ne dit que quelques mots de la préparation de l'émétique dont la découverte est généralement attribuée à Adrien de Mynsicht (1631).

Césalpin distingue deux sortes d'alun : l'une renfermant du fer, l'autre n'en renfermant pas. Le premier, il paraît avoir attaché de l'importance aux phénomènes de cristallisation : « Lorsque nous voyons, le nitre, l'alun, le vitriol...., prendre, par la décoction, dans l'eau, des formes anguleuses et devenir des hexagones, des octogones, des cubes, on se demande avec étonnement pourquoi les mêmes corps cristallisent toujours avec les mêmes formes (2). »

Bernard de Palissy rencontre des sels partout. D'après lui, ce sont eux qui forment la charpente du squelette des animaux et des végétaux :

---

(1) Pline, XXXI.

(2) Cesalpin. De Metallicis, lib. I, cap. 21.

« La couperose est un sel, le nitre est un sel, le vitriol un sel, l'alun un sel, le borax un sel; le sucre est sel, le sublimé, le sel gemme, le tartre, le sel ammoniac, tout cela sont sels divers (1), » il ne se trompait que pour le sucre. Il prétend, malgré l'opinion des anciens, que le fumier doit ses propriétés aux sels, et que ceux-ci, loin d'être une entrave au développement des plantes, lui sont au contraire indispensables : « Si quelqu'un sème un champ pour plusieurs années sans le fumer, les semences tireront le sel de la terre pour leur accroissement, et la terre, par ce moyen, se trouvera dénuée de sel et ne pourra plus produire..... les terres sont bien plus salées les unes que les autres. Je ne parle pas d'un sel commun seulement, mais je parle des sels végétatifs (2). »

Van Helmont, au commencement du XVIIe siècle, emploie pour la première fois l'expression de *saturer* en parlant de la combinaison d'un acide avec une base. Le premier, il semble avoir eu une idée nette de la constitution des sels métalliques : « Bien que l'argent soit amené, par l'eau forte, à prendre la forme de l'eau, il n'en est nullement altéré dans son essence..... c'est ainsi que le sel commun que l'on dissout dans l'eau, n'en reste pas moins ce qu'il est, et qu'on le retrouve intégralement dans le dissolvant (3). »

Robert Boyle (4) fut le premier qui proposa le sirop de violettes, pour reconnaître l'acidité ou l'alcalinité d'un corps; le nitrate d'argent pour doser le chlorure de sodium contenu dans l'eau, et l'ammoniaque pour reconnaître la présence du cuivre en solution ; enfin il prépara la *liqueur fumante* qui porte son nom, un des réactifs les plus employés en chimie analytique.

Glauber, au commencement du XVIIe siècle, découvrit le sel qui porte son nom en analysant l'eau d'une source à laquelle il avait dû, dans sa jeunesse, la guérison d'une fièvre.

Angelus Sasa, à la même époque, aperçoit dans certains végétaux

(1) Bernard de Palissy. OEuvres, p. 203.

(2) Bernard de Palissy, loc. citat.

(3) Ort., médic., p. 89.

4) Philosophical Works, vol. II.

un tartre plus acide que le tartre ordinaire. C'était l'oxalate de potasse. Seulement, il le considère comme un tartre plus acide que le premier (1). Il établit la véritable comparaison du sel ammoniac, en le formant synthétiquement à l'aide du sel volatil des urines et de l'esprit de sel.

Jusqu'ici, nous n'avons pas encore trouvé de définition du mot sel, ni d'opinion relative à sa constitution. Voci ce que dit Otto Tachenius au milieu du XVII[e] siècle : « Tout ce qui est sel se décompose en deux substances, savoir : un alcali et un acide (2). » Dans un autre de ses ouvrages, on trouve une phrase qui, un siècle plus tard, sera développée par Berthollet et érigée en loi. Je traduis littéralement : « Toutes les fois qu'on dissout un sel dans un acide qui n'est pas de sa famille (celle de l'acide du sel), et qui est plus puissant que le sien (l'acide du sel), aussitôt l'acide faible du sel est éliminé et il est nécessaire que, par la dissolution, il (le sel) revête la nature de l'acide dissolvant (3). »

Au commencement du XVIII[e] siècle, Hoffmann trouve dans les eaux de Schwalback un sel « qui paraît provenir de la combinaison de l'acide sulfurique et d'une terre calcaire de nature alcaline ; mais qui diffère de la chaux en ce que celle-ci, traitée par l'huile de vitriol, donne un sel très peu soluble et qui n'est nullement amer (4). » Ce sel, très amer, et qu'il distingue ainsi du sulfate de chaux, n'est autre que le sulfate de magnésie.

En même temps, Guillaume Homberg, venait de dresser une table des différentes proportions des acides se combinant avec une même quantité de base et il avait conclu que : *la quantité d'acide que prend un alcali est la mesure de la force passive de cet alcali.*

Hoffmann avait distingué la magnésie de la chaux. Cinquante ans plus tard, un autre savant (5) allemand distingua le nitrate de potasse

(1) Sect. II, C. 4, p. 138.
(2) Hippocrat. chemic., p. 10.
(3) Hippocrat. medic.
(4) Hoffmann. Dissertat. physic.-chimic..
(5) Margraff.

du nitrate de soude en remarquant que le *nitre du sel commun* (nitrate de soude), cristallisait en cubes; tandis que le *nitre de l'alcali des végétaux* (nitrate de potasse), cristallise en prismes.

Avant de terminer ce court exposé, voyons quelles étaient les opinions des principaux savants du XVIIe et du XVIIIe siècle, touchant la constitution intime des sels : « Comme on ne peut pas mieux expliquer la nature d'une chose aussi cachée que l'est celle d'un sel, qu'en attribuant aux parties qui la composent des figures qui répondent à tous les effets qu'elle produit, je dirai que l'acidité d'une liqueur consiste dans des particules de sel pointues, lesquelles sont en agitation. Et je ne crois pas qu'on me conteste que l'acide n'ait des pointes (1). » Ainsi pour Lemery, ce qui fait la force d'un acide c'est la plus ou moins grande subtilité de ses pointes. « L'alcali est une matière composée de parties raides et cassantes dont les pores sont figurés de façon que les pointes acides y étant entrées elles brisent et écartent tout ce qui s'oppose à leur mouvement, et, selon que les parties qui composent cette matière sont plus ou moins solides, les acides trouvant plus ou moins de résistance, ils font une plus forte ou une plus faible effervescence » et pour que la combinaison se fasse pour que « un acide fasse fermenter un alcali » il faut que « il y ait de la proportion entre les pointes acides et les pores de l'alcali. »

Un siècle plus tard, les opinions étaient changées, mais les explications n'étaient pas plus nettes : « Les anciens chimistes, dit Baumé, pensaient que les sels étaient composés d'eau et de terre, mais comme ils prévoyaient que ces deux substances ne pouvaient pas former un composé qui eût de la saveur, ils admirent un troisième principe qu'ils nommèrent *esprit universel*. Ils croyaient que les différentes proportions de ce troisième principe formaient un sel acide ou un sel alcali. Les différents chimistes qui y ont eu recours pour la formation des sels, ne nous ont donné aucune idée nette sur la nature de ce prétendu esprit universel (2). »

---

(1) Lemery (1675). Cours de Chimie, p. 21 et suivantes.
(2) Baumé (1773). Chimie exper. et raison., p. 200 et suiv.

Après avoir blâmé cette opinion, Baumé ajoute qu'il pense, lui, que, outre la terre et l'eau « on ne peut se dispenser d'admettre, dans la composition des sels, l'Air et le Feu. » Il croit les substances salines composées ainsi de quatre éléments : la Terre, l'Eau, l'Air, le Feu. Il définit les sels simples : « Des corps composés qui affectent le sens du goût, qui sont dissolubles dans l'eau sans lui communiquer de la couleur et qui ont beaucoup de dispositions à s'unir avec le *principe inflammable.*

II

CONSTITUTION DES SELS

La classification encore en usage est celle de Lavoisier : « Nous avons (1), 48 acides et 24 bases de la combinaison desquels peuvent résulter 1152 sels neutres. Il est, d'ailleurs, probable que toutes les combinaisons salines qu'on peut concevoir ne sont pas possibles, ce qui doit réduire considérablement le nombre do sels que la nature et l'art peuvent former; mais quand on ne supposerait que 5 à 600 espèces de sels possibles, il est évident que si l'on voulait donner à toutes des dénominations arbitraires à la manière des anciens..... il en résulterait une confusion que la mémoire la plus heureuse ne saurait débrouiller. » Lavoisier insiste surtout sur ce point qu'un métal ne se combine jamais qu'à l'état d'oxyde avec un oxacide. Sa nomenclature repose sur cette hypothèse que l'acide et la base qui se sont combinés pour former un sel, ont leurs éléments en quelque sorte juxtaposés dans le sel, occupant chacun une place distincte, mais prêts à se séparer de nouveau. Cette théorie fut attaquée en 1810 par Gay-Lussac et Thenard, d'un coté, et par Humphry Davy, de l'autre. Ces savants firent voir que le sel marin ne renfermait pas d'oxygène; Il fallait donc ne plus admettre avec Lavoisier, que l'oxygène est le seul générateur des acides; ou bien ne pas compter le sel marin et les corps analogues au nombre des sels. Aussi, malgré les travaux que publia de Bonsdorff en 1828, pour essayer d'établir que les chlorures des corps simples électropositifs étaient des bases qui se combinaient aux chlorures des corps simples électro négatifs (par rapport aux premiers), pour former de véritables

(1) Lavoisier (1789). Traité élémentaire de Chimie, p. 182.

sels ; malgré ces travaux, le chlorure de sodium fut depuis considéré comme un sel. Du reste, la découverte du Cyanogène, par Gay-Lussac et beaucoup d'autres travaux, firent voir que ce qui devait caractériser un acide était surtout son énergie électrique négative, ainsi que la tendance à saturer les bases salifiables sans qu'il dût nécessairement entrer de l'oxygène dans sa composition.

Reprenant la théorie de Lavoisier, Berzélius la développa. Forcé de considérer le chlorure de sodium et ses analogues comme des sels, il donna du mot sel une définition plus large : « On considérera comme sels : soit les combinaisons d'un radical électro-positif avec un corps halogène simple ou composé, soit les combinaisons d'un radical électro-positif avec un corps amphigène et un radical électro-négatif, simple ou composé. »

Berzelius distingua donc deux sortes de sels :

1° *Les sels haloïdes* (chlorures, bromures, iodures, fluorures, cyanures, sulfo-cyanures, etc.) ;

2° *Les sels amphides* (oxisels, sulfosels, etc.).

La théorie de Berzélius repose essentiellement sur les phénomènes électro-chimiques ; et sans rien affirmer de la constitution intime des sels : « puisque aucun jugement sain ne saurait actuellement entreprendre de décider, dans quel ordre relatif se groupent les atomes élémentaires (1). » Il croit pouvoir conclure que dans un sel, quel qu'il soit, se trouvent deux corps ou deux groupements moléculaires jouissant d'une énergie électrique différente ; et c'est cet antagonisme électro-chimique qui réunit les molécules, de même qu'il réunit les atomes. Dans l'acide sulfurique, l'oxygène est l'élément électro-négatif. Dans l'acide chlorhydrique, c'est le chlore. Dans le sulfate de potasse c'est le groupement SO^3.

Quelle que soit la valeur de cette théorie, et malgré l'appui que lui donne le nom de Berzélius, ce n'est qu'une hypothèse. On lui a fait plusieurs objections :

1° Dans la préparation de l'Hydrogène, pour expliquer la réaction

(1) Berzélius. Traité de Chimie, t. III, p. 54.

on est obligé, dans la théorie dualistique, de dire que le métal décompose l'eau en présence de l'acide. On ne comprend pas alors pourquoi le métal ne décomposait pas l'eau avant qu'on versât l'acide, puisque celui-ci doit avoir pour effet de retenir l'eau avec une certaine force et d'empêcher, jusqu'à un certain point, sa décomposition ultérieure par le métal. Il est vrai qu'on donne pour raison qu'à l'affinité du métal pour l'oxygène de l'eau, se joint celle de l'acide pour l'oxyde *qui va se former*. Mais comment l'acide peut-il avoir de l'affinité pour un corps qui n'existe pas? Il faut nécessairement que le zinc commence l'action, ou bien admettre que l'acide est intelligent.

2° Dans la théorie dualistique, théorie purement électro-chimique, tout doit pouvoir s'expliquer en tenant compte des lois de l'électro-chimie. Il est permis de se demander alors pourquoi un protoxide exigeant pour former nn sel neutre un équivalent d'acide, un sesquioxyde en exigera trois. Ce fait est contraire aux lois sur lesquelles repose la théorie, ou du moins paraît en contradiction avec elles. Prenons un exemple : dans $FeO\,SO^3$.

FeO est l'élément électro-positif qui dans le *sel neutre* formé est *saturé* par l'élément électro-négatif : SO^3.

Mais FeO lui-même comprend Fe élément électro-positif, *saturé* par O, élément électro-négatif. Seulement, l'élément électro-positif n'est pas complétement saturé, puis qu'il restera au groupe FeO une polarité électrique positive, déterminant sa tendance à la combinaison avec le groupe électro-négatif SO^3.

Maintenant dans Fe^2O^3, nous avons Fe^2 groupe électro-positif imparfaitement saturé par O^3 groupe électro-négatif. Mais, si nous considérons le rapport des atômes composant les deux groupes, nous verrons que la polarité électrique positive restante, sera moins grande que dans FeO. Pourquoi, alors, faut-il pour saturer cette polarité positive moinsgrande, trois fois plus de groupe électro-négatif $(3,SO^3)$? Ce fait paraît en contradiction avec la théorie.

Une autre manière de considérer les sels a été proposée depuis plus d'un demi-siècle déjà, par Humpfry Davy, en Angleterre et par Dulong, en France.

Lorsqu'on fait agir de l'acide sulfurique sur de la potasse, il se forme du sulfate de potassium et de l'eau. Si l'on prend l'acide chlorhydrique et la potasse, on obtient aussi du chlorure de potassium et de l'eau ; de même encore avec l'acide cyanhydrique et la potasse, on a du cyanure de potassium et de l'eau.

Ces trois réactions sont semblables et donnent toutes trois naissance à des sels. On a donc été conduit à considérer l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique comme deux acides analogues renfermant, l'un, l'hydrogène uni au chlore, l'autre, l'hydrogène uni au groupement SO^4. Absolument comme dans l'acide cyanhydrique, l'hydrogène est uni au groupe $C^2 Az$.

De plus, dans cette théorie, les acides ont été assimilés à des sels. Le sulfate d'hydrogène HSO^4 est analogue au sulfate de potassium KSO^4.

Reprenant la théorie de Davy, Gerhardt lui donne encore une plus grande extension en considérant comme corps analogues : les acides, les bases, les sels, et en les faisant tous dériver de deux types : le type $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ et le type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2$.

Dans le type $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$ sont rangés les acides dits hydracides et les sels haloïdes simples de Berzélius.

Dans le type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2$ sont rangés les sels amphides, les oxacides, les bases, les oxydes.

Les sels seront donc ainsi définis dans cette théorie :

Les sels sont des corps susceptibles de subir les réactions salines.

Les réactions salines sont :

Dans le type $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, celles qui donnent lieu à la substitution de H par un élément électro-positif, ou à celle de Cl par un élément électro-négatif.

Dans le type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} O^2$, celles qui, un atome d'hydrogène étant déjà remplacé par un radical, donnent lieu à la substitution de l'autre atome d'hydrogène par un élément électro-positif.

Dans ces derniers temps, M. Cannizzaro, remarquant que dans ce dernier ordre de réaction le radical et l'oxygène conservaient un rapport invariable, tandis que le second atome d'hydrogène seul, ***hydro-***

gène typique, était remplacé, proposa de rapporter le type $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2$ au type $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$, dans lequel le chlore serait remplacé par un groupe oxygéné qu'il nomme ***résidu halogénique*** des acides.

Ce que nous venons de dire des types simples s'applique exactement aux types condensés :

$$\left.\begin{matrix}H^2\\Cl^2\end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix}H^n\\Cl^n\end{matrix}\right\} \qquad \left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 . \quad \left.\begin{matrix}H^n\\H^n\end{matrix}\right\}O^{2n}$$

Tout en expliquant mieux certains faits que la théorie dualistique, celle de Davy, de Dulong n'est pas pour cela à l'abri de tout reproche On lui a fait surtout celui d'admettre l'existence d'une foule de radicaux hypothétiques dont dans les sels elle semble préjuger l'arrangement moléculaire. Car « un sel est un seul tout, où il n'y a ni acide, ni alcali, ni aucun corps halogène complexe. Ces corps n'existent que dans l'idée, fruit d'une opinion préconçue..... Le sel ne renferme plus aucun des deux éléments complexes employés à le produire, ou dans lesquels il pourrait être chimiquement divisé; les éléments y sont coordonnés en un seul tout (1). »

Mais on ne peut se passer de théorie, et dans le cas qui nous occupe, elle sera toujours une hypothèse. Seulement on peut choisir celle qui explique le mieux les faits.

(1) Berzélius. Traité de Chimie, t. III, p. 15.

III

DES SELS NEUTRES ACIDES OU BASIQUES

On sait que l'un des caractères généraux des acides solubles est de rougir la teinture bleue de tournesol; de même que celui des bases est de ramener au bleu la teinture de tournesol rougie par un acide, ou de bleuir l'hématine (matière colorante du bois de campêche). On a remarqué, de plus, qu'en combinant en proportions déterminées les acides et les bases, on forme des sels qui n'ont plus, en général, d'action sur les réactifs colorés. On a appelé ces sels *neutres*.

Mais les réactifs colorés ne peuvent donner que des indications relatives et non absolues sur le point de neutralité des sels; et encore ces indications n'auront quelque certitude que dans le cas où les principes immédiats des sels seront également solubles dans l'eau. Ainsi, l'acétate de plomb cristallisé rougit la teinture de tournesol « par la raison que l'alcali qui est uni à la matière rouge du tournesol sera enlevé par l'acide acétique d'une portion d'acétate..... D'un autre côté, l'acétate de plomb bleuit l'hématine, indice d'un excès de base. Cette coloration est due à un composé insoluble d'hématine et de protoxyde de plomb. Ce dernier résultat s'explique aisément si l'on prend en considération , et l'affinité de l'hématine pour l'oxyde de plomb, et l'insolubilité du composé dans l'eau (1). »

Gay-Lussac (2) définit ainsi un sel neutre : « Un sel neutre résulte, pour nous, d'un atome ou équivalent d'acide combiné avec un atome ou équivalent d'alcali. »

Cette définition est complètement fausse puisqu'elle ne peut s'ap-

---

(1) Chevreul. Leçons de chimie. 21e Leçon.
(2) Gay-Lussac. Cours de Chimie, p. 15.

pliquer, ni aux sels formés par les sesquioxydes, ni à ceux formés par les acides polybasiques.

Berzélius établit qu'on doit considérer comme *sels neutres* : ceux dans lesquels le rapport de l'oxygène de la base à celui de l'acide était une constante. Celle-ci est :

$\frac{1}{3}$ pour les sulfates.
$\frac{1}{5}$ — les azotates.
$\frac{1}{2}$ — les carbonates, etc.

Un *sel acide* sera celui dans lequel l'oxygène de l'acide dépassera ce rapport. Il sera *basique* si c'est l'oxygène de la base.

Dans la théorie de Davy, développée par les chimistes modernes, la définition du sel neutre, acide ou basique, ressort de la constitution même des acides et des bases générateurs.

Examinons d'abord les relations existant entre un acide et les sels qu'il peut former. Cet examen exige la connaissance de la basicité des acides.

La *basicité* d'un acide est indiquée par le nombre d'atomes d'hydrogène typique remplaçables par des métaux positifs, sous l'influence des bases puissantes.

On appellera : *Sel neutre*, un acide dont tous les atomes d'hydrogène typique auront été remplacés par des métaux ou des groupements électro-positifs ; et *sel acide* un acide qui aura encore des atomes d'hydrogène typique remplaçables.

Voyons maintenant quelles sont les relations entre les bases et les sels qu'elles peuvent former.

La *capacité de saturation* d'une base par les acides est représentée par le nombre de molécules d'eau qu'elle peut éliminer pendant la réaction.

Ainsi un équivalent d'hydrate de potasse est saturé par un équivalent d'acide monobasique, et il s'élimine une molécule d'eau pendant la formation du sel.

Un équivalent d'hydrate de peroxide de fer est saturé par 3 molécules d'acide monobasique ou une molécule d'acide tribasique, et il s'élimine trois molécules d'eau pendant la réaction.

La potasse hydratée sera *monoacide*; l'hydrate de peroxide de fer sera *tri-acide.*

Outre les conditions précédentes et concurremment avec elles, un sel sera *neutre* lorsque dans la réaction, auront été éliminées toutes les molécules d'eau que la base était susceptible d'éliminer, il sera *basique* dans le cas contraire.

Ainsi, par exemple : L'hydrate de protoxide de bismuth a pour formule Bio^3 3Ho qu'on peut écrire : $BiH^3 o^6$. C'est une base triacide. Si nous faisons agir sur elle une molécule d'acide azotique, nous aurons un sel basique.

$$Bi\,H^3\,O^6 + AzHO^6 = BiH^2\,O^5, AzO^5 + H^2\,O^2$$

Si nous prenons trois molécules d'acide, nous aurons un sel neutre.

$$Bi\,H^3\,O^6 + 3\,AzHO^6 = BiO_3, 3\,AzO^5 + 3\,H^2\,O^2$$

En résumé nous voyons donc que dans les sels : la *neutralité* dépend à la fois, de la bacisité de l'acide et de l'acidité de sa base.

L'*acidité* d'un sel sera indiquée seulement, par les atômes d'hydrogène typique remplaçables.

Enfin, la *basicité* sera caractérisée par l'acidité de la base.

IV

DE L'EAU DE CRISTALLISATION DES SELS

On sait depuis longtemps que les acides peuvent former avec l'eau des combinaisons définies telles que :

$AzHO^6,3\,HO$ $S^2\,H^2\,O^8,\ 4\,HO$ $S^2\,H^2\,O^8,\ 2\,HO$

De récentes expériences sont venues confirmer l'existence de ces combinaisons au sein de l'eau en excès.

Lorsqu'on électrolyse de l'acide sulfurique étendu d'eau (1), on obtient au pôle négatif de l'hydrogène; au pôle positif, les éléments électro-négatifs, et ce n'est pas SHO^4 (en équivalents), mais $SHO^4,2HO$ qui subit l'action du courant : « Il semble que ce groupement persiste au sein de la solution aqueuse ». De même dans l'électrolyse de l'acide azotique étendu d'eau. C'est le groupement $AzHO^6,3HO$ qui s'électrolyse.

Ces combinaisons offrent la plus grande analogie avec celles que forment les sels avec l'eau (eau de cristallisation). En effet, dans toutes deux, les proportions sont définies; il y a dégagement de chaleur et contraction de volume pendant la combinaison. Le dégagement de chaleur est facile à constater, aussi bien dans la combinaison des acides que dans la combinaison des sels avec l'eau. Il en est de même de la contraction de volume observée lorsqu'on mélange à 49 parties en poids d'acide

(1) Bourgoin. Nouvelles Recherches électrolytiques, p. 13 et suiv.

SHO^4 18 parties d'eau, proportion qui correspond à la formation du composé déjà cité : SHO^4 2 HO. Il serait plus difficile d'observer directement la contraction qui peut se produire dans la combinaison des sels anhydres avec l'eau. Toutefois, il résulte des expériences faites par M. Buignet, à l'aide du Volumenomètre, que la densité de l'eau de cristallisation du sulfate de soude est 1,101, et celle de sulfate de magnésie : 1,232.

Les proportions dans lesquelles se font ces combinaisons (hydrates d'acides, hydrates de sels), varient avec la température. Nous avons vu que dans un mélange d'acide sulfurique et d'eau à la température ordinaire, paraît subsister l'hydrate SHO^4 2HO. A une température voisine de 0°, on obtient cristallisé un hydrate SHO^4 HO. De même, le borax, entre beaucoup d'autres exemples, cristallise au-dessus de + 56°, en octaèdres renfermant 5 HO et au-dessous de cette température, en prismes avec 10 HO.

On a assimilé à ces hydrates certains sels analogues aux sels doubles, et pourtant ne dérivant ni d'acides polybasiques, ni de bases polyacides.

Tels sont des sels basiques, comme l'acétate de plomb bibasique, ou acétate triplombique, qu'on peut considérer comme de l'acétate neutre de plomb combiné à deux équivalents d'oxyde de plomb, ce dernier jouant le rôle d'eau de cristallisation.

Tels sont des sels acides, comme le quadroxalate de potasse (oxalate acide de potasse combiné à de l'acide oxalique), ou comme la combinaison cristallisable de chlorure d'or et d'acide chlorydrique (Berzélius), qu'on peut considérer encore comme analogues aux hydrates de sels.

Telles sont, enfin, les combinaisons de deux sels n'ayant aucun élément commun, comme la combinaison cristalline de cyanure de mercure avec le formiate de potassinm (Winkler).

Ces analogies sont, jusqu'à un certain point, corroborées par l'action décomposante que l'eau exerce sur certains sels ; surtout lorsqu'elle est en grande masse. L'eau jouissant d'une aptitude peu marquée à entrer en combinaison, d'une certaine indifférence chimique, peut fonctionner : tantôt comme électro-négatif ou acide, tantôt comme

élément électro-positif ou base, suivant la poḷavité électrique des corps en présence desquels elle se trouve; ce qui explique les variations dans son action décomposante. Il semblerait même résulter des expériences de MM. Favre et Silbermann, que, non-seulement l'eau décompose certains sels en sels basiques et en sels acides; mais que ces derniers paraissent se décomposer, à leur tour, lorsqu'on les dissout dans une plus grande quantité d'eau.

Bon à imprimer,
Le Directeur,
BUSSY.

Permis d'imprimer,
Le Vice-Recteur de l'Académie de Paris,
A. MOURIER.

Paris. — Imp. Ch. Maréchal, passage des Petites-Écuries, [illegible].